

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-178985

(43)Date of publication of application : 20.07.1993

(51)Int.Cl.

C08G 65/48

C08G 63/91

C08G 69/44

C08J 5/04

(21)Application number : 04-055138

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 13.03.1992

(72)Inventor : INADA HIROO  
MATSUMURA SHUNICHI  
YOSHITOMI TAKASHI

(30)Priority

Priority number : 03 77238  
03319660

Priority date : 18.03.1991  
08.11.1991

Priority country : JP  
JP

## (54) FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title material excellent in heat resistance, etc., by impregnating a fibrous reinforcement with a molten polymerizable compsn. and heating the impregnated reinforcement under specified conditions to thereby form a matrix resin consisting of a thermoplastic copolymer. CONSTITUTION: A fibrous reinforcement is impregnated with a molten polymerizable compsn. comprising a substantially linear arom. oligomer having a hydroxylated aliph. terminal group (e.g. an oligomer obtd. by reacting ethylene chlorohydrin with a polymer obtd. from bisphenol A and 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone), a bis(acylcaprolactam) (e.g. terephthaloylbiscaprolactam), and a catalyst which catalyzes the ring-opening and addition reaction of a caprolactam ring with a hydroxyl group (e.g. titanium tetrabutoxide); the impregnated reinforcement is heated to a temp. high enough to open a caprolactam ring to form a thermoplastic polymer having ester groups and amido groups in the main chain as a matrix resin while inhibiting separation of the caprolactam.



5/9

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-178985

(43)公開日 平成5年(1993)7月20日

(51)Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 65/48	N Q U	9167-4 J		
63/91	N L L	7211-4 J		
69/44	N S R	9286-4 J		
C 0 8 J 5/04	C E Z	7188-4 F		

審査請求 未請求 請求項の数14(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平4-55138	(71)出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22)出願日	平成4年(1992)3月13日	(72)発明者	稲田 博夫 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内
(31)優先権主張番号	特願平3-77238	(72)発明者	松村 俊一 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内
(32)優先日	平3(1991)3月18日	(72)発明者	吉富 孝 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 前田 純博
(31)優先権主張番号	特願平3-319660		
(32)優先日	平3(1991)11月8日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

(54)【発明の名称】 繊維強化複合材料およびその製造法

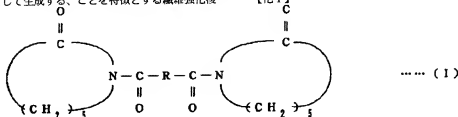
(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は耐熱性、機械的特性および成形性に優れた繊維強化複合材料の製造法を提供することである。

【構成】 実質的に線状であり、脂肪族ヒドロキシル末端を有する芳香族オリゴマー、ビス(アシルカプロラクタム)及び触媒からなる組成物を繊維質強化剤に溶融含浸せしめて含浸物を形成し、それを加熱反応せしめたものであることを特徴とする繊維強化複合材料およびその製造法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 実質的に線状でありそして脂肪族ヒドロキシル末端を有する芳香族オリゴマー、ビス(アシルカプロラクタム)およびカプロラクタム環とヒドロキシル基との開環・付加反応を促進する触媒からなる重合性組成物を準備し、(2) 該重合性組成物を繊維質強化材に溶融含浸せしめて含浸物を形成し、そして(3) 該含浸物を、カプロラクタム環が開環するに十分な温度に加熱してカプロラクタムの脱離を抑制して主鎖にエステル基とアミド基を有する熱可塑性共重合体をマトリックス樹脂として生成する、ことを特徴とする繊維強化複



【ここで、Rは炭素数6～16の芳香族基、炭素数2～10の脂肪族基または炭素数6～12の脂環族基である。】

で表わされる請求項1記載の方法。

【請求項5】 触媒がトリアルミニウム、トリアルコシアルミニウムおよびテトラアルコシチタニウムとなる群から選ばれる請求項1記載の方法。

【請求項6】 重合性組成物中の脂肪族ヒドロキシル基1当量当りビス(アシルカプロラクタム)0.15～3モルの割合でビス(アシルカプロラクタム)を用いる請求項1記載の方法。

【請求項7】 触媒を、芳香族オリゴマー100重量部に対し0.005～5重量部の割合で用いる請求項1記載の方法。

【請求項8】 重合性組成物を繊維質強化材に溶融含浸せしめる際、該重合性組成物を溶融粘度1,000ポイズ以下の状態で用いる請求項1記載の方法。

【請求項9】 マトリックス樹脂の熱可塑性共重合体の主鎖中のビス(アシルカプロラクタム)に由来するアミド結合が主鎖中に取込まれたビス(アシルカプロラクタム)1モル当り少くとも1当量を占める請求項1記載の方法。

【請求項10】 加熱時間が1～10分である請求項1記載の方法。

【請求項11】 工程(3)の後に、工程(3)で得られた繊維強化複合材料を、高められた温度にある状態で、加圧ないし減圧下で成形する工程をさらに実施する請求項1記載の方法。

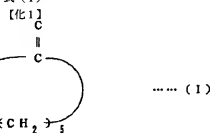
【請求項12】 主鎖にエステル基とアミド基を有する熱可塑性共重合体がフェノール対テトラクロロエタンの重量比が60対40の混合溶媒中35℃で測定した固有

合材料の製造法。

【請求項2】 上記芳香族オリゴマーが芳香族ポリエーテルおよび芳香族ポリエーテルよりなる群から選ばれる請求項1記載の方法。

【請求項3】 芳香族オリゴマーがフェノール対テトラクロロエタンの重量比が60対40の混合溶媒中35℃で測定した固有粘度が0.1～0.4の範囲にある請求項1記載の方法。

【請求項4】 ビス(アシルカプロラクタム)は、下記式(1)



粘度が少くとも0.4である請求項1記載の方法。

【請求項13】 請求項1記載の方法で得られた繊維強化複合材料。

【請求項14】 請求項13記載の繊維強化複合材料からなる成型物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は繊維強化複合材料およびその製造法に関する。さらに詳しくは、マトリックス樹脂が特定の熱可塑性樹脂からなりそして耐熱性、機械特性および成形性に優れた繊維強化複合材料およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】繊維質強化材とマトリックス樹脂とから構成される繊維強化複合材料は優れた機械特性を有し、種々の産業において構造部品等に、更にはスポーツ、レジャー用品等に使用されている。

【0003】しかしながら、近年複合材料の応用分野が拡大するにつれて今までより更に多くの機能を有する優れた材料の提供が要望されている。繊維強化複合材料において、用いる繊維質強化材あるいは強化繊維の特性を最大限に発揮させるためには、繊維の種類とマトリックスとして用いる樹脂との組合せが重要である。

【0004】従来マトリックス樹脂としてはエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂が主として用いられている。これら熱硬化性樹脂の場合、耐熱性は一般に優れているが可塑性に劣り、また成形後の収縮が難しく、更に熱可塑性樹脂の如きリサイクルによる再使用ができない等の問題があ

る。これに対し最近熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂とする複合材料は、熱可塑性樹脂が靱性、成形後の賦形性、リサイクル性等の長所を有しているが故に注目され研究されている。しかしながら、熱可塑性樹脂の場合、熱硬化性樹脂の前駆体に比べ溶融粘度が高いため、例えば強化繊維織物等への含浸性が悪く、成形体中にボイドができやすい等の問題があった。

【0005】

【発明の目的】そこで、本発明の目的は、繊維強化複合材料の工業的に有利な製造法を提供することにある。

【0006】本発明の他の目的は、比較的低粘度の前駆体を出発原料とする熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂とする新規な繊維強化複合材料の製造法を提供することにある。

【0007】本発明のさらに他の目的は、耐熱性、機械特性および成形性に優れた繊維強化複合材料の製造法を提供することにある。

【0008】本発明のさらに他の目的は、成形後の賦形性、リサイクル性等の良好な新規繊維強化複合材料の製造法を提供することにある。

【0009】本発明のさらに他の目的は、本発明方法により製造される上記繊維強化複合材料およびその成型物を提供することにある。

【0010】本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかとなろう。

【0011】

【発明の構成】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、(1)実質的に線状でありそして脂肪族ヒドロキシル末端を有する芳香族オリゴマー、ビス(アシルカプロラクタム)およびカプロラクタム環とヒドロキシル基との開環・付加反応を促進する触媒からなる重合性組成物を準備し、(2)該重合性組成物を繊維質強化材に溶融浸透せしめて含浸物を形成し、次いで(3)該含浸物を、カプロラクタム環が開環するに十分な温度に加熱してカプロラクタムの脱離を抑制して主鎖がポリ(エステルアミド)からなる熱可塑性共重合体をマトリックス樹脂として生成する、ことを特徴とする繊維強化複合材料の製造法によって達成される。

【0012】本発明では、まず、工程(1)において重合性組成物が準備される。

【0013】重合性組成物は、実質的に線状でありそして脂肪族ヒドロキシル末端を有する芳香族オリゴマー、ビス(アシルカプロラクタム)及びカプロラクタム環とヒドロキシル基との開環・付加反応を促進する触媒からなる。

【0014】芳香族オリゴマーにおける末端の脂肪族ヒドロキシル基としてはヒドロキシアラルキル例えばヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル等が好ましく例示できる。

【0015】芳香族オリゴマーは実質的に線状である必

要がある。高度に分歧状であると最終成形品の機械的特性あるいは成形後の賦形性、リサイクル性等に問題が生じ好ましくない。

【0016】芳香族オリゴマーは芳香族性主鎖を有するものである。芳香族性主鎖を構成するものとしては、芳香族性ポリエーテル類、芳香族ポリエステル類等が好ましい。芳香族性ポリエーテル類としては、例えば芳香族基、好ましくはフェニレン、ナフチレンがエーテル基で結合されたポリマーあるいはエーテル基とエーテル基の他にスルホン基、ケトン基、イミド基、スルフィド基等で結合されたポリマーを挙げることができる。

【0017】具体例としては、例えばいわゆるポリアリーレンエーテル、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド等が例示される。

【0018】また芳香族ポリエステル類としては、例えば芳香族ジカルボン酸を酸成分としそして脂肪族ジヒドロキシ化合物をジオール成分とするポリエステルが好ましく例示される。

【0019】芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸等を好ましいものとして挙げる事ができる。

【0020】また脂肪族ジヒドロキシ化合物としては、例えばエチレングリコール、ネオペンチレングリコール等の脂肪族ジヒドロキシ化合物；1, 4-シクロヘキサジメチロール、トリシクロデカンメチロール等の脂環族基を含有する脂肪族ジヒドロキシ化合物；1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2, 2-ビス(β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(β-ヒドロキシエトキシフェニル)シクロヘキサン、ビス[4-(β-ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルホン、p-キリレングリコール等の芳香族基を含有する脂肪族ジヒドロキシ化合物を好ましいものとして挙げる事ができる。

【0021】本発明においては、これら芳香族ポリエーテル類、芳香族ポリエステル類は非晶性乃至は難結晶性であることが好ましい。ここで非晶性乃至は難結晶性とは、本発明で後述する工程(3)においてマトリックス樹脂となるこれらポリマーが実質的に結晶化しないことを意味する。

【0022】芳香族オリゴマーとしては、工程(3)で得られるマトリックス樹脂の二次転移点(T<sub>g</sub>)が好ましくは50℃以上、より好ましくは80℃以上、特に好ましくは100℃以上となるものが有利に用いられる。

【0023】また、芳香族オリゴマーの流動温度は好ましくは300℃以下、より好ましくは280℃以下、特に好ましくは200℃以下である。

【0024】上記の如き好ましい二次転移点及び/又は流動温度を示す非晶性ないしは難結晶性の芳香族オリゴマーとしては、例えば各種のポリフェニレンエーテル

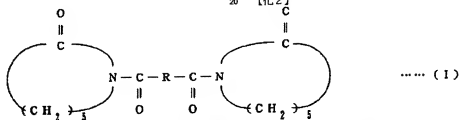
類、エチレンテレフタレート単位又はエチレン-2, 6-ナフタレート単位を50~90モル%含有する芳香族ポリエステル類等が好ましく例示される。これらのうちポリフェニレンエーテル類はTgが高く、より好ましい。

【0025】本発明ではこれらの芳香族オリゴマーの末端に脂肪族ヒドロキシル基を有するものが用いられる。

【0026】芳香族オリゴマーがポリエステル類の場合には末端脂肪族ヒドロキシル基を導入することは容易である。また、ポリエーテル類の場合にも、従来公知の種々の化学反応を利用して末端に脂肪族ヒドロキシル基を導入することができる。

【0027】例えば、芳香族ポリスルホンを主鎖としてヒドロキシエチル基を有する芳香族オリゴマーは、下記(1)~(iii)の方法等によって製造される。

【0028】(i)ジクロロジフェニルスルホン、ビスフェノール類およびヒドロキシエチル基を含有するフェノール類あるいはヒドロキシエチル基と活性化されたハロゲンとを有する芳香族ハロゲン化合物の3成分を反応させる方法。

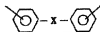


【ここで、Rは炭素数6~16の芳香族基、炭素数2~10の脂肪族基または炭素数6~12の脂環族基である。】

【0035】で表わされる化合物が好ましい。

【0036】式(1)中の炭素数6~16の芳香族基としては、例えばm-フェニレン、p-フェニレン、トリレン、ジフェニレン、1, 5-ナフチレン、2, 6-ナフチレン、2, 7-ナフチレンおよび下記式

【0037】  
【化3】



【0038】(式中、Xは-CH2-, -O-, -S-, -SO2-, -CO-, -OCH2CH2O-等である)で表わされる基を好ましいものとして挙げる事ができる。

【0039】炭素数2~10の脂肪族基としては、例えば下記式



(式中、nは2~10の整数である。)で表わされるボリメチレン基を好ましいものとして挙げる事ができ

【0029】(ii)ジクロロジフェニルスルホンと過剰量のジフェノール類を反応させ末端にフェノール性ヒドロキシル基を有するオリゴマーを製造し、次いで例えばエチレンクロロヒドリンを反応させる方法。

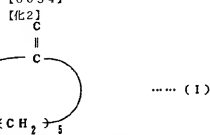
【0030】(iii)比較的重合度の高いポリスルホンをアルカリにより低重合度のポリスルホンに分解し、次いで例えばエチレンクロロヒドリンを反応させる方法。

【0031】上記芳香族オリゴマーはフェノール対テトラクロロエタンの重量比が60対40の混合溶媒中35℃で測定した固有粘度が0.05~0.45の範囲にあるものが好ましい。0.1~0.4の範囲がより好ましく、0.15~0.35の範囲が特に好ましい。

【0032】芳香族オリゴマーの末端の脂肪族ヒドロキシル基は、少くとも30eq/10<sup>6</sup>gが好ましく、少くとも50eq/10<sup>6</sup>gがより好ましく、少くとも100eq/10<sup>6</sup>gが特に好ましい。

【0033】本発明で用いられるビス(アシルカプロラクタム)としては、例えば下記式(1)

【0034】



る。

【0040】また炭素数6~12の脂環族基としては、例えば1, 3-又は1, 4-シクロヘキセン基を好ましいものとして挙げる事ができる。

【0041】これらのうち芳香族基、特にm-フェニレン、p-フェニレンが好ましい。

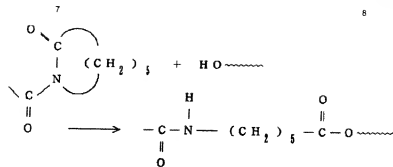
【0042】ビス(アシルカプロラクタム)としては、例えばテレフタロイルビスカプロラクタム、イソフタロイルビスカプロラクタムが好ましい。これらビスアシルカプロラクタムは単独で使用してもよく、また2種以上を組合せて使用してもよい。

【0043】本発明において用いられる触媒は、ビス(アシルカプロラクタム)のカプロラクタム環と芳香族オリゴマーの末端脂肪族ヒドロキシル基との開環・付加反応を促進する。

【0044】開環・付加反応とは、下記式

【0045】

【化4】



【0046】で表わされる反応をいう。

【0047】かかる触媒としては、例えばトリアルキルアルミニウム、トリアルコキシアルミニウムおよびテトラアルコキシチタニウムが好ましい。かかる触媒は1種又は2種以上一緒に用いることができる。

【0048】トリアルキルアルミニウムとしては、例えばトリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウムが好ましく、トリアルコキシアルミニウムとしては例えばトリブトキシアルミニウム、トリプロポキシアルミニウムが好ましく、またテトラアルコキシチタニウムとしては例えばテトラブトキシチタニウム、テトラプロポキシチタニウムが好ましい。かかる触媒のうち、特にテトラアルコキシチタニウムが好ましい。

【0049】また、かかる触媒はそこで形成することができる。例えば四塩化チタンを脂肪族ヒドロキシ基を有する化合物と系内で反応させてテトラアルコキシチタニウムを生成させることができる。

【0050】本発明における重合性組成物は、上記の如き芳香族オリゴマー、ビス（アシルプロラクタム）および触媒の他に、必要に応じてさらに粘度調節剤を含有することができる。

【0051】かかる粘度調節剤としては、例えば分子内に2個の脂肪族ヒドロキシ基を有するモノマー、たとえば炭素数2～20の脂肪族ジヒドロキシ化合物あるいは分子内に3個以上の脂肪族ヒドロキシ基を有するポリオールを好ましいものとして挙げることができる。

【0052】炭素数2～20の脂肪族ジヒドロキシ化合物としては、芳香族オリゴマーが芳香族ポリエステルである場合のジオール成分として例示した脂肪族ジヒドロキシ化合物と同じものを例示することができる。

【0053】かかる脂肪族ジヒドロキシ化合物は芳香族オリゴマー100重量部当たり約45重量部以下の割合で併用するのが好ましい。

【0054】また、上記ポリオールとしては例えばペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、グリセリンを好ましいものとして挙げるることができる。

【0055】かかるポリオールは芳香族オリゴマー100重量部当たり約5重量部以下の割合で用いるのが好ましい。

【0056】本発明の上記重合性組成物において、ビスアシルプロラクタムは、前記脂肪族ヒドロキシ基末端

10 を有する芳香族オリゴマーおよび場合によって併用される炭素数2～20の脂肪族ヒドロキシ化合物及び／又はポリオールの全ヒドロキシ基1当量辺り0.15～3モルが好ましく、0.3～2.5モルがより好ましく、0.4～2モルが特に好ましい。

【0057】また、触媒は芳香族オリゴマー100重量部当たり0.005～5重量部が好ましく、0.01～0.5重量部がより好ましい。

【0058】本発明の重合性組成物は、上記各成分と一緒に混合して調製することができ、芳香族オリゴマーと触媒を先ず一緒にして混合し次いでビス（アシルプロラクタム）と一緒にして混合し調製することができる。あるいは必要に応じて用いられる炭素数2～20の脂肪族ジヒドロキシ化合物及び／又はポリオールを用いる場合にはこれらのヒドロキシ化合物あるいはこれらのヒドロキシ化合物と芳香族オリゴマーとを先ず触媒と一緒にして混合し次いでビス（アシルプロラクタム）と一緒にして混合し調製することもできる。

【0059】上記混合溶媒は、20～230℃の範囲で行うのが好ましく、20～210℃の範囲で行うのがより好ましい。この温度は使用する芳香族オリゴマーの融点以上の温度であることが有利である。

【0060】かくして、工程（1）において、重合性組成物が準備される。この重合性組成物はそれを構成する前記各成分が緊密に混合された状態にあるのがとりわけ望ましい。

【0061】本発明方法の工程（2）では、上記工程（1）で準備された重合性組成物を繊維強化材に溶融浸せしめて含浸物を形成する。

【0062】繊維強化材としては、高強度、高モジュラスで耐熱性を有するものが好ましい。

【0063】かかる繊維強化材としては、例えば炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、炭化珪素繊維、芳香族ポリエステル繊維、アルミナ繊維、チタニア繊維、窒化ホウ素、繊維等からなるマルチフィラメント、ストランド、不織布、マット、織物、組物、繊維方向配列シートが好ましく用いられる。

【0064】ここで繊維の断面形状は通常の円形のみならず、トライローバル形、扁平形等の非円形でもよい。これらの繊維シラン処理、チタネート処理等の樹脂との接着性を向上するための表面処理を施すことも好まし





して含浸物を形成し、得られた積層体を加熱ゾーンに導入して熱可塑性重合体をマトリックス樹脂とする繊維強化複合材料を形成し、そして軟化した状態において該繊維強化複合材料を、例えば低温金型プレスを用いて、賦型して所望の形状の成形品を得る。

【0083】(2) 繊維質強化剤がマルチフィラメント、ストランドの如き線状物の場合：フルトルーゾン法により重合性組成物の線状物への含浸物を形成し、得られた線状含浸物を加熱ゾーンに導入して線状の熱可塑性共重合体をマトリックス樹脂とする繊維強化複合材料を形成し、例えばフィラメントワインディング法により賦型して成形品を得る。

【0084】(3) 上記(1)および(2)の態様において、賦型する際に他の素材例えばポリカーボネートの如き他の樹脂のフィルムや板状体あるいは例えばアルミニウム箔の如き金属箔を一緒に用いることにより、これらのフィルム、段状体あるいは箔等も一体化された成型品を得ることもできる。

【0085】かくして、本発明方法によれば、上記の如くして本発明の繊維強化複合材料が提供され、またその複合材料から成型物が提供される。

【0086】これらの成型物は種々の産業分野において耐熱性や優れた機械特性が要求されるような成形物、例えば車輛部品、機械部品、構造材、家電製品の各種ハウジング、パラボラアンテナ、カバン、インテリア材、防護材、スポーツ用品、楽器部品等として用いられる。

【0087】

【発明の効果】以上のとおり、本発明の繊維強化複合材料のマトリックス樹脂は、エポキシ樹脂等従来のマトリックス樹脂として用いられている熱硬化樹脂に比べ、極めて短時間で反応して形成することができ、それ故、本発明によれば、成形サイクルを短縮することができる。また、本発明の他の利点は、重合性組成物が実質的に溶媒を含まず、比較的低粘度で得られるため、操作が極めて安全且つ容易であることである。更に、得られるマトリックス樹脂は従来の熱硬化樹脂に比べ極めて強靱であり、また熱可塑性であるため、成形後の賦形性に優れており、リサイクルも可能である等の特徴を有している。

【0088】

【実施例】以下、実施例を掲げて本発明を更に説明す

る。なお例中の「部」はいずれも「重量部」を意味し、また、固有粘度はフェノール、テトラクロロエタン60対40(重量比)混合溶液を用い、温度35℃で測定した。二次転移点(T<sub>g</sub>)はDSCにより昇温速度10℃/分で測定した。ポリマーの末端脂肪族ヒドロキシル基当量はMakromol. Chem., 26, 226 (1958)に記載の方法に従って測定した。

【0089】

【参考例1】

<脂肪族ヒドロキシル基を有するポリスルホンオリゴマーの製造>

(1) 攪拌機、ディーンスターク管を備えた3つフロラスコに、ジメチルスルホキシド760部、トルエン302部、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)159部、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン150部、及び無水炭酸カリウム116部を仕込んだ。混合物を130~145℃にて4時間保ち、水をトルエンとの共沸混合物によって連続的に除去した。冷却後、多量の水及びメタノールにより塩、溶媒及び不純物を除去後、重合体を乾燥した。

【0090】(2) 攪拌機を備えた3つフロラスコに、上記(1)に記載の方法により合成した重合体186部、エチレンクロルヒドリン100部、無水炭酸カリウム172部、ジメチルスルホキシド874部を仕込んだ。

【0091】混合物を90~105℃に6時間保った。冷却後、多量の水及びメタノールによって塩、溶媒及び不純物を除去後、80℃、真空下で乾燥した。

【0092】生成物は、0.18の固有粘度を有し、末端脂肪族ヒドロキシル基濃度は760eq/tであった。

【0093】

【参考例2~4】参考例1で製造したヒドロキシル末端ポリスルホン100重量部に、下記表1に示したビスアシルカプロラクタムの所定量及びチタニウムテトラブキシド0.1部を配合し、窒素気流中280℃にて5分間加熱した。得られたポリマーの固有粘度、T<sub>g</sub>を下記表1に示した。

【0094】

【表1】

	アシルビスカプロラクタム ( ) 内添加量	固有粘度	T g (°C)
参考例 2	テレフタロイルビスカプロラクタム (15)	0.52	119
" 3	" (20)	0.58	118
" 4	イソフタロイルビスカプロラクタム (20)	0.38	114

【0095】

【実施例1〜3】参考例1で製造したヒドロキシル基末端ポリスルホン、各種ビスアシルプロラクタム及びチタニウムテトラブトキシドを参考例2〜4と同様な割合でそれぞれ粉体で配合し、該配合物(T)、ポリカーボネートフィルム(P)および炭素長繊維平織物の(C)をP-C-T-C-Pの順に積層し、280°Cで20kg

／cm<sup>2</sup>の圧力で5分間プレスした。いずれの場合にもポリマーは炭素繊維平織物へ均一に含浸されておりポイド等も検出されなかった。得られた積層体中に占める繊維強化材すなわち炭素長繊維平織物の体積%(Vf)及び積層体の特性を表2に示した。

【0096】

【表2】

	配合物組成	Vf (%)	曲げ弾性率 (kg/mm <sup>2</sup> )
実施例 1	参考例 2 に同じ	42	2720
" 2	参考例 3 に同じ	44	2730
" 3	参考例 4 に同じ	41	2730

30

【0097】

【実施例4】参考例1において、2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)の代りに4,4'-ジヒドロキシフェニルスルホンを用い、他は参考例1に準じてヒドロキシル末端を有するポリエーテルスルホンオリゴマーを合成した。このポリエーテルスルホンオリゴマーは固有粘度0.21、ヒドロキシル基当量550当量/tであった。該ポリマー100部、テレフタロイルビスカプロラクタム13部及びチタニウムテトラブトキシド0.1部を均一に配合し、該配合物を、ポリカーボネートフィルム-炭素長繊維平織物-配合物-ポリカーボネートフィルムの順に積層し、320°Cに加熱した2つの回転ロール間で加圧することにより積層体シートを得た。次いで該シートを280°Cで5分間加熱保持した後、100°Cの凹型の金型にプレスすることによりポリマーが炭素繊維平織物に均一に含浸された強靱な凹型成形体を得た。

【0098】

【実施例5】2、6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル244部、エチレンジカルボン酸ジメチル

ベンチレンジカルボン酸20部及びチタニウムテトラブトキシド0.1部を常法によって縮重合反応せしめ固有粘度0.22のポリマーを得た。該ポリマーの末端ヒドロキシル基当量は330eq/tであった。次いで該ポリマー100部を粉砕後乾燥し、これにテレフタロイルビスカプロラクタム8部を均一に混合し、該配合物を、実施例1〜3において炭素長繊維平織物の代りにガラス長繊維平織物を用い、他は同様に積層し、270°Cで20kg/cm<sup>2</sup>の圧力で3分間プレス成形した。

【0099】ポリマーはガラス長繊維平織物へ均一に含浸されており、その含浸された部分のポリマーは殆どが前記配合物の反応したものであり、その固有粘度は0.65であった。また得られた積層体のVfは29%であり、曲げ弾性率は1310kg/mm<sup>2</sup>であった。

【0100】

【実施例6】実施例5で用いたポリエステル100部、ヘキサヒドロテレフタロイルビスカプロラクタム8部、チタニウムテトラブトキシド0.15部を混合し、180°Cで溶解せしめ厚さ約100μmのシートを押し出し次いで該シートと炭素繊維平織物とを積層してあは実施例4

50

と同様な方法で成形体を得た。得られた成形体においてポリマーは均一に繊維含浸されており、またポリマー部分を抽出した固有粘度を測定したところ0.52であった。

# 【0101】

【参考例5】攪拌機を備えた3つ口フラスコに、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン66.0部、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)61.5部、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン25.0部、炭酸カリウム85.5部、ジメチルスルホキシド800部、トルエン500部を仕込み、混合物を攪拌下130~150℃で水をトルエンとの共沸によって系外に除去しつつ、6時間反応させた。反応物を冷却後、水、メタノールで洗浄し、塩、溶媒等を除去後乾燥した。得られたポリマーの固有粘度は0.17であり、末端脂肪族ヒドロキシル基濃度は $2.43 \text{ eq/t}$ であった。

# 【0102】

【実施例7および比較例1】上記で得たヒドロキシ末端を有するポリスルホン100部とチタニウムテトラブトキシド0.05部及びテフタロイルビスカプロラクタム7部を混合し、該配合用と炭素長繊維平織物とを積層し、300℃で5分間 $20 \text{ kg/cm}^2$ の圧力でプレスした。この場合ポリマーは織物内に均一に含浸されてお

りボイド等も検出されなかった。得られた積層体からジメチルアセトアミドを用いてポリマーを抽出し、メタノールで再沈、洗浄、乾燥したところ、ポリマーの固有粘度は0.56であった。

【0103】また、該ポリマーをNMRで分析したところ反応したテフタロイルビスカプロラクタムの約70%が開環付加反応していることが確認された。

【0104】比較(比較例1)として、チタニウムテトラブトキシドの代わりにマグネシウムカプロラクタムを同量用いた場合には、得られたポリマーの固有粘度は0.32と低く、又、NMRの分析では開環付加反応率は約20%と低かった。又、積層体には多くのボイドが確認された。

# 【0105】

【実施例8】実施例5で得た固有粘度0.22のポリマー100部にテフタロイルビスカプロラクタム8部を混合後二軸ルーターを用いて200℃で溶融し(滞留時間約5分)押し出しフィルムを得た。該フィルムの固有粘度は0.23で殆ど重合度は向上していなかった。

【0106】次いで該シートと炭素長繊維平織物とをポリカーボネートフィルムにはさんで積層し、300℃に加熱した2つのロール間で加圧して積層体を得た。次いで該積層体を300℃で5分間加熱保持した後50℃の金型にプレスして成形体を得た。ポリマーで抽出して固有粘度を測定したところ0.67と向上していた。